

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/091778 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 27/053, 二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 尾口 彰 (OGUCHI, Akira) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005457
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 16 日 (16.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-113664 2003 年 4 月 18 日 (18.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大空 弘幸 (OS-ORA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 小林 一登 (KOBAYASHI, Kazuto) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 清木 義夫 (SEIKI, Yoshio) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 安武 聡信 (YASUTAKE, Toshinobu) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 飯嶋 正樹 (IIJIMA, Masaki) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR DIMETHYL CARBONATE SYNTHESIS

(54) 発明の名称: ジメチルカーボネート合成触媒

(57) Abstract: An economical catalyst for dimethyl carbonate synthesis is disclosed which has a high conversion rate under supercritical conditions of CO₂ and can be handled easily. The catalyst for dimethyl carbonate synthesis is obtained by loading SO₄²⁻ or PO₄³⁻ on a carrier composed of a compound having a solid acid site, and used for producing dimethyl carbonate from acetone dimethyl acetal and CO₂ in supercritical state. The compound having a solid acid site is preferably one or more of ZrO₂, Al₂O₃ and TiO₂.

(57) 要約: CO₂ の超臨界条件下で、転化率が高くハンドリングが容易かつ経済的なジメチルカーボネート合成触媒を提供すること。固体酸点を有する化合物からなる担体に、SO₄²⁻ または PO₄³⁻ を担持させてなる、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態の CO₂ とからジメチルカーボネートを得るためのジメチルカーボネート合成触媒。固体酸点を有する化合物が、ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂ のうちの一以上であることが好ましい。

WO 2004/091778 A1

明細書

ジメチルカーボネート合成触媒

5 技術分野

本発明は、ジメチルカーボネートを合成するために用いられるジメチルカーボネート合成触媒に関する。さらに詳しくは、本発明は、ハンドリングが容易で、高転化率が期待できるジメチルカーボネート合成触媒に関する。

10 背景技術

ジメチルカーボネート（以下、DMCともいう）は、ガソリン等のオクタン値を高める燃料添加剤、エンジニアリングプラスチックであるポリカーボネートの原料、あるいはカルボニル化剤等として極めて有用な化合物である。さらには、燃料電池用の原料としての使用が期待されるため、様々な方法で、その合成が試みられている。

- 15 従来から知られているジメチルカーボネートの合成方法としては、二酸化炭素とメタノールを原料とし、高圧条件下で反応させてジメチルカーボネートを得る方法がある。しかし、反応時に生成する水が原因となって、収率や選択率が低いという問題があった。

- また、工業的製法としては、毒性の強い有機塩素化合物であるホスゲンまたは一酸化炭素（CO）とメタノールを原料とするエステル化反応によりジメチルカーボネートを得るプロセスが一般的に知られている。

- 一方、近年では、超臨界状態のCO₂と、アセトンジメチルアセタール（2，2－ジメトキシプロパンともいう）とを原料として、ジメチルカーボネートを得る合成スキームが開発されている。かかる合成スキームでは、アセトンジメチルアセタールに、
25 30 MPa、180℃、ジブチルすず触媒の下で、超臨界状態のCO₂を反応させる。

しかし、ジブチルすず触媒もまた毒性が強く、比較的高価であり、反応条件も厳しいため、工業的に有利な方法であるとはいえない。さらには、かかる反応によるジメチルカーボネートの収率は5%程度であり、経済的に不利であった。

さらなる従来技術として、特開平6-025104号公報に一酸化炭素と亜硝酸メ
5 チルとを原料とし、白金族金属またはその化合物からなる固体触媒の存在下で、気相
反応による炭酸ジメチルの製造を連続的に行う方法が開示されている。しかし、かか
る方法は、毒性のあるCOを原料として用いるため、ハンドリング性に問題がある。

特開平7-069995号公報には、白金金属を含んでいる不均一触媒上で、一酸
10 化炭素と亜硝酸メチルとを連続気相反応させることにより、ジメチルカーボネートを
製造する方法が開示されている。しかし、かかる方法も、毒性のあるCOを原料とし
て用いるため、ハンドリング性に問題がある。

また、特開平10-036297号公報には、炭酸エチレンとエタノールを原料と
して、エステル交換反応によりジメチルカーボネートを製造する方法が開示されてい
る。しかし、かかる方法は、反応選択性が反応温度等の操作条件に大きく作用される
15 ため、反応条件をシビアにコントロールするためのシステムが大掛かりになるという
点で問題がある。

発明の開示

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、アセトンジメチルア
20 セタールと超臨界状態のCO₂とからジメチルカーボネートを得るための触媒であっ
て、転化率が高くハンドリングが容易かつ経済的なジメチルカーボネート合成触媒を
提供することを目的とする。

本発明は、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態のCO₂とからジメチルカー
ボネートを得るためのジメチルカーボネート合成触媒であって、固体酸点を有する化
25 合物からなる担体に、強酸を担持させてなるものである。

本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒は、安価で取り扱いやすく、ジメチルカーボネートの収率が従来の方法と比較してはるかに高いため、工業的に有利に用いられる。また、このジメチルカーボネート合成触媒を用いて実施される、メタノールとCO₂とからジメチルカーボネートを得るシステムは、不要な副生成物等を排出することなく、クリーンで効率が良いため、ジメチルカーボネートの大量生産に応用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の態様を詳細に説明する。なお、以下に説明する実施の態様は、本発明を限定するものではない。

以下に、本発明を実施の形態を挙げて詳細に説明する。

本発明の一実施形態によれば、固体酸点を有する化合物からなる担体に、強酸を担持させてなるジメチルカーボネート合成触媒を提供する。アセトンジメチルアセタールとCO₂とからジメチルカーボネートを得る反応においては、CO₂を活性化吸着し、メタノールを脱水させることができる触媒が必要とされる。

固体酸点を有する化合物とは、種々の固体、特に金属の酸化物(Al₂O₃、V₂O₅等)、硫化物(ZnS等)、硫酸塩(NiSO₄、CuSO₄等)、リン酸塩(AlPO₄、Tiリン酸塩等)、塩化物(AlCl₃、CuCl₂等)、粘土鉱質、ゼオライトなどをいい、固体酸が酸塩基触媒作用を行うものをいう。本実施形態においては、特に、ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂を用いることが好ましい。これらの化合物は高比表面積でかつ、適度な酸点を有するため、SO₄²⁻またはPO₄³⁻を安定担持させるのに有効だからである。これらの化合物を担体として用いるときは、単独で用いてもよく、これらのうちの2以上を混合して用いても良い。

さらに、このような固体酸点を有する化合物の中でも、比表面積が大きいものを用いることが好ましい。比表面積が大きい化合物は、CO₂の吸着能が高く、反応促進

に寄与するからである。具体的には、比表面積が $40 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いることが好ましく、 $70 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いることがさらに好ましい。しかし、本発明は、これよりも比表面積の大きいものを排除するものではない。

担持させる強酸としては、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} を用いることが好ましい。しかし、
5 これ以外にも強酸であれば、前記担体に担持させることができる。 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} としては、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 由来のものを用いることができる。

固体酸点を有する化合物に対し、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} が、 $0.1 \sim 6$ 重量%となるように担持させることがさらに好ましく、 $2 \sim 4$ 重量%となるように担持させること
10 がさらに好ましい。

次に、本発明に係るジメチルエーテル改質触媒を、その製造方法により説明する。
固体酸点を有する化合物からなる担体は、次のようにして調製する。

具体的には、担体として、ジルコニウム (Zr)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti) のうち少なくとも一種類を含む水酸化物または酸化物を調製する。これらは、
15 上記金属塩にアンモニア水等のアルカリを添加することにより沈殿させて得られる。
このとき、金属塩とアルカリの混合比は、モル比で $1:1 \sim 1:15$ とすることが好ましく、モル比で $1:2 \sim 1:6$ とすることがさらに好ましい。

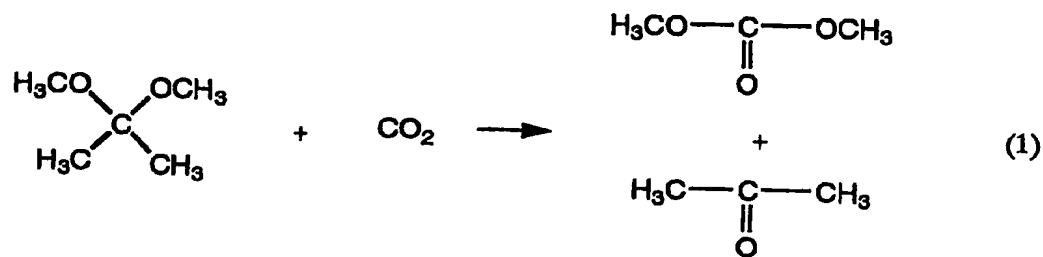
さらにこのような沈殿を酸化物とするには、これらの水酸化物を熱分解するなど、通常用いられる方法により実施することができる。なお、これらの熱分解に必要な温
20 度は 300°C 以上であるが、好ましくは反応条件から担体として安定に保つことができる温度である $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲である。

このようにして調製される担体は、酸化物でも、水酸化物でもよく、固体酸点を有するものであれば使用することができる。特に、触媒成型が比較的行い易く、成型強度が保てるという理由から、酸化物である ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 を用いること
25 が好ましい。

担体へ添加する SO_4^{2-} または PO_4^{3-} の前駆物質としては、 500°C 程度で焼成することにより SO_4^{2-} または PO_4^{3-} となるものであれば如何なる物質でも良い。例えば硫酸、硫酸アンモニウム、リン酸、リン酸アンモニウムなどを用いることができるが、これらには限定されない。

- 5 触媒成分の添加方法としては、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} の前駆物質を約 $0.01 \sim 10$ モル濃度、好ましくは約 $0.1 \sim 5$ モル濃度で含む水溶液に、水酸化物或いは酸化物からなる担体を浸せきさせ、もしくは水溶液を含浸させて処理する方法等を採用することができる。次いで、強酸を担持させて得られた触媒は焼成される。焼成条件は、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} の前駆物質による処理後に、約 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは約
- 10 $450 \sim 700^\circ\text{C}$ で約 $0.5 \sim 30$ 時間焼成して安定化させるのが好ましい。上記手法により調製された触媒は、酸性点を有する SO_4^{2-} または PO_4^{3-} を含む金属酸化物となる。

次に、本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒を用いたジメチルカーボネートの合成システムについて説明する。以下に、ジメチルカーボネートの合成スキームを示す。



システムの起動時は、出発物質として、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態の CO_2 を等モル必要とする。式 (1) に示すように、本発明に係るジメチルカーボ

ネート合成触媒の存在下で、これらを反応させる。この反応により、約20～40%の転化率で目的のジメチルカーボネートを生成し、同時に副反応物であるアセトン（ジメチルケトン）を生成する。

- 5 二酸化炭素の臨界温度は31.3℃、臨界圧は7.3MPaである。従って、本発明に係る触媒を用いた反応では、CO₂が超臨界状態にある条件下でアセトンジメチルアセタールと反応させることができる。具体的には、反応温度が150～200℃、反応圧力が10～30MPaの範囲で、本発明の触媒を用いた反応が実施されることが好ましい。

- 10 このようにして、システムが通常運転に入れば、アセトンジメチルアセタールを、副生成物のアセトンから製造することができる。このため、アセトンジメチルアセタール自体を別途、供給する必要はない。式（1）で表される反応に使用される超臨界状態のCO₂と、式（2）で表される反応に使用されるメタノールとをシステムに随時供給することにより、式（1）（2）で表される反応を進行させ、ジメチルカーボネートを得ることができる。

- 15 本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒を用いた上記のシステムは、別途処理が必要となる副生成物を排出することなく、安価で供給しやすいCO₂とメタノールのみを原料としてジメチルカーボネートを得ることができるクリーンなシステムであり、ジメチルカーボネートの工業的な大量生産に好ましく使用できる。

- 20 より具体的には、本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒を用いたジメチルカーボネートの合成システムは、メタノール合成プラントの一部として組み込むことができる。この場合、製品メタノール及びメタノール合成原料ガスのオフガスから、CO₂を得ることができる。

実施例

- 25 次に、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例は本発明を制

限するものではない。

<実施例1> 触媒1の調製

オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2 kg を純水 15 L に溶解させ、
5 攪拌しながらアンモニア水を pH 10 になるまで徐々に滴下し、生成した水酸化ジ
ルコニウムを一昼夜熟成後、ろ過、洗浄して、110℃で真空乾燥し、約800 g の水
酸化ジルコニウムの白色粉末担体を得た。この複合金属水酸化物の担体を0.5モル
濃度の硫酸中に浸漬、過剰の硫酸をろ過した後、乾燥し600℃で3時間焼成し、触
媒1 (SO_4^{2-}/ZrO_2) を得た。

<実施例2> 触媒2の調製

10 オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2 kg を純水 15 L に溶解させ、
攪拌しながらアンモニア水を pH 10 になるまで徐々に滴下した。生成した水酸化ジ
ルコニウムを一昼夜熟成後、ろ過、洗浄、110℃で真空乾燥し、更に650℃で焼
成して、650 g の酸化ジルコニウムの白色粉末約担体を得た。この複合金属水酸化
物の担体を1モル濃度のリン酸中に浸漬、過剰のリン酸をろ過した後、乾燥し55
15 0℃で3時間焼成して、触媒2 (PO_4^{3-}/ZrO_2) を得た。

<実施例3> 触媒3及び触媒4の調製

実施例2で、担体成分として使用したオキシ塩化ジルコニウムの代わりに、それぞ
れ4塩化チタン、硝酸アルミニウムを用いたこと以外は実施例2と同様の方法で触媒
3及び4を得た。

20 <実施例4> 触媒5の調製

ジルコニア市販オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2 kg と硝酸ア
ルミニウム ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 2.33 kg を純水 15 L に溶解させ、攪拌
しながらアンモニア水を pH 10 になるまで徐々に滴下し、生成した水酸化ジルコ
ニウム・水酸化アルミニウム ($Zr(OH)_x \cdot Al(OH)_x$) 複合金属水酸化物を
25 一昼夜熟成後、ろ過、洗浄、110℃で真空乾燥し、白色粉末担体約1500 g を得

た。この複合金属水酸化物の担体を 2 モル濃度のリン酸中に導入、過剰のリン酸をろ過した後、乾燥し 550℃で 3 時間焼成して、触媒 5 ($\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) を得た。

<実施例 5> 触媒 6 の調製

- 5 実施例 4 で担体成分として使用したオキシ塩化ジルコニウムの代わりに 4 塩化チタンを用いたこと以外は実施例 4 と同様の方法で触媒 6 を得た。

<比較例> 比較触媒 1 及び比較触媒 2 の調製

実施例 2 で調製した担体の酸化ジルコニウムを比較触媒 1 として、また実施例 3 で調製した担体の酸化アルミニウムを比較触媒 2 とした。

- 10 これらの触媒の組成と、その表面積について表 1 に示す。

表 1 触媒の組成と、その表面積

触媒番号	触媒組成	比表面積 (m^2/g)
触媒 1	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	45
触媒 2	$\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$	55
触媒 3	$\text{PO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	61
触媒 4	$\text{PO}_4^{3-}/\text{Al}_2\text{O}_3$	102
触媒 5	$\text{PO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	88
触媒 6	$\text{PO}_4^{3-}/\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	95
比較触媒 1	ZrO_2	52
比較触媒 2	Al_2O_3	105

<実施例 6> 触媒のジメチルカーボネート合成活性評価

- 15 実施例 1 ～ 5 及び比較例において調製した触媒を用いてジメチルカーボネート合成活性を評価した。合成反応は、オートクレーブを用いて、原料である二酸化炭素 (CO_2) と、メタノールと、アセトンジメチルアセタール (ADA) とを、それぞれ、2.3 g、3.2 g、3.2 g となるように混合し、触媒量を 0.5 g として、18

5℃、30MPaの条件下で実施した。結果は、反応して生成したジメチルカーボネート（DMC）の濃度により評価した。触媒1～6及び比較触媒1及び2を用いて反応させた場合のジメチルカーボネートの収率比を触媒の活性比較として表2に示す。

表2 触媒活性評価用反応条件及び活性比較

	触媒 1	触媒 2	触媒 3	触媒 4	触媒 5	触媒 6	比較 触媒 1	比較 触媒 2
DMC 収率比 ¹⁾	0.30	1.00	0.92	0.80	0.95	0.86	<0.01	<0.01
温度	185 °C							
圧力	30 MPa							
触媒量	0.5 g							
原料 (CO ₂ /MeOH/ADA)	21.3 g / 3.2 g / 3.2 g							

1) 最も高活性であった触媒を用いた場合の収率を1として、相対値で示す。

- 5 表2の結果より、従来型の触媒と比較して、本発明にかかる触媒は収率を大幅に上昇させることがわかった。

本発明に係るジメチルカーボネート合成触媒は、CO₂の超臨界条件下で使用可能であり、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態のCO₂とから、従来の5倍以上である約27%の高転化率で、ジメチルカーボネートを得ることができる。また、本

- 10 発明に係るジメチルカーボネート合成触媒は、固体酸触媒を用いるため、従来のホスゲンやCOを用いる場合と異なり毒性がなく、ハンドリングが容易であり、さらにコストの点でも有利である。

- さらに、かかるジメチルカーボネート合成触媒を用いることで、メタノール、CO₂を原料とし、反応中間体としてアセトンジメチルアセタールを経由してジメチルカーボネートを生成するシステムを構築することができる。かかるシステムは、従来の方法では反応平衡上不可能であったため、本発明のクリーンなシステムは、工業的にジメチルカーボネートを製造する際に非常に有利となる。さらに、このようなシステムは、燃料電池用の原料を得るためのシステムに組み込むことができ、効率の良い燃料
- 15

電池の運転を実施するためにも有望である。

請求の範囲

1. 固体酸点を有する化合物からなる担体に、強酸を担持させてなる、アセトンジメチルアセタールと超臨界状態の CO_2 とからジメチルカーボネートを得るためのジメチルカーボネート合成触媒。
2. 前記強酸が、 SO_4^{2-} または PO_4^{3-} から選択される一以上の化合物を含む請求項1に記載のジメチルカーボネート合成触媒。
3. 前記固体酸点を有する化合物が、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 から選択される一以上である請求項1に記載のジメチルカーボネート合成触媒。
4. 前記固体酸点を有する化合物が、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 から選択される一以上である請求項2に記載のジメチルカーボネート合成触媒。
5. 前記 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 から選択される一以上からなる担体の比表面積が $40 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項3に記載のジメチルカーボネート合成触媒。
6. 前記 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 から選択される一以上からなる担体の比表面積が $40 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項4に記載のジメチルカーボネート合成触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J27/053, B01J27/18, C07C68/04, C07C69/96

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, C07C68/04, C07C69/96

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-31629 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 06 February, 2001 (06.02.01), Claims; examples (Family: none)	1, 3, 5 2, 4, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 July, 2004 (22.07.04)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J27/053, B01J27/18, C07C68/04, C07C69/96

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74, C07C68/04, C07C69/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2001-31629 A (工業技術院長) 2001.02.06, 請求項, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 4, 6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.07.2004

国際調査報告の発送日

10.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416